

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/008559 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 4/02 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DILO TRADING AG [CH/CH]; Gubelstrasse 19, CH-6300 Zug (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007517 (71) Anmelder und (72) Erfinder: NAARMANN, Herbert [DE/DE]; Frankenthaler Str. 12 D, 67227 Frankenthal (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juli 2003 (10.07.2003) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUGER, Franz, Josef [DE/DE]; Rosserblick 27, 65817 Eppstein (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUGER, Franz, Josef [DE/DE]; Rosserblick 27, 65817 Eppstein (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: BÖCKELEN, Rainer usw.; TBK-Patent, Bavariaring 4-6, 80336 München (DE).
- (30) Angaben zur Priorität: 102 31 319.9 11. Juli 2002 (11.07.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DEVICES FOR STORING ELECTRIC POWER BASED ON RECHARGEABLE LITHIUM POLYMER CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPEICHERN FÜR ELEKTRONISCHE ENERGIE AUF BASIS VON WIEDERAUFLADBAREN LITHIUM-POLYMER-ZELLEN

(57) Abstract: Disclosed are devices for storing electric power, preferably Li-polymer batteries which are produced according to a special method, novel concepts, and with the aid of novel components. Said lithium polymer batteries comprise an anode, a cathode, and a polymer electrolyte as a separator. The active materials are degassed while the graphites used for the anode materials are preferably modified by reacting said anode materials with metal alkyls, e.g. Li n-butyl. The inventive method is based on coating or extrusion technology, in which all required components for the respective electrodes and the separator are provided as spreadable, coatable, or extrudable mixtures containing a solvent, a conducting salt, additives, and the active components (carbons or heavy metal oxides that can be intercalated with lithium) and are processed in a continuous, preferably single-step process, the monomers polymerizing and solidifying. Said mixtures represent dispersions or spreadable pastes which are applied to the primed arresters at room temperature, e.g. a primed Cu film is coated with the anode material (15-40 µm thick), whereupon the cathode material is applied (15-40 µm thick) with the separator, and the cathode arrester (Al film primed with Dyneon THV/carbon black) is finally put on. The resulting compound system is laminated and coiled, placed in a housing, polarized, etc. and processed to commercial, rechargeable Li batteries. Alternatively, the production process can be designed such that the coating is done on two sides or parallel anode or cathode arresters are coated, whereupon the separator is integrated into the compound system as an intermediate insulating layer in the form of a film that is impregnated with a conducting salt and a solvent or as a coating laminate. A further substantial advantage of the inventive method lies in the fact that small amounts of vermiculite are used, which swells during lamination at increased temperatures so as to create an additional porous structure providing improved migration conditions for the electrical transport processes.

(57) Zusammenfassung: Speicher für elektrische Energie sind vorzugsweise Li-Polymer-Batterien, die nach einem speziellen Verfahren und neuen Konzepten sowie mit neuen Komponenten hergestellt werden. Lithium-Polymer Batterien bestehen aus Anode, Kathode und einem Polymerelektrolyten als Separator, wobei die aktiven Massen entgast werden und die verwendeten Graphite für die Anodenmassen vorzugsweise durch Reaktion mit Metallalkylen modifiziert werden z. B. mit Li-n-Butyl. Das erfindungsgemässe Verfahren beruht auf der Beschichtungs- bzw. Extrusionstechnologie bei der alle erforderlichen Komponenten für die jeweiligen Elektroden bzw. auch für den Separator als streichfähige, beschichtungsfähige bzw. extrusionsfähige Gemische mit Lösungsmittel, Leitsalz, Additiven und den Aktivkomponenten (Li-interkalierbaren Kohlenstoffen bzw. Li-interkalierbaren Schwermetalloxiden) vorliegen und in einem kontinuierlichen, vorzugsweise einstufigem Prozess verarbeitet werden, wobei die Monomeren polymerisieren und sich verfestigen. Die Gemische sind Dispersionen bzw. streichfähige Pasten, die bei Raumtemperatur auf die geprimerten Ableiter aufgetragen werden, z. B. Cu-Folie geprimert - wird mit der Anodenmasse beschichtet (15-40 µm stark), dann mit dem Separator die Kathodenmasse aufgetragen (15-40 µm stark) und zum Abschluss der Kathodenableiter (Al-Folie geprimert mit Dyneon THV/Ruß) aufgelegt. Das entstandene Verbindungssystem wird laminiert und gewickelt, eingehaust, gepolt usw. Zu verkaufsfähigen, wiederaufladbaren Li-Batterien verarbeitet. Der Herstellprozess kann auch so gestaltet werden, dass eine doppel-seitige Beschichtung erfolgen kann bzw., dass parallel Anoden- bzw. Kathodenableiter beschichtet werden und dann der Separator als isolierende Zwischenschicht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- als Folie getränkt mit Leitsalz und Lösungsmittel oder als Beschichtungslaminat in den Verbund integriert wird. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens liegt auch in der Verwendung geringer Mengen von Vermiculit, der beim Laminieren unter erhöhten Temperaturen aufbläht und so für zusätzliche porige Struktur- mit verbesserten Migrationsbedingungen für die "elektrischen" Transportvorgänge sorgt.

Verfahren zur Herstellung von Speichern für elektrische Energie auf Basis von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Zellen

Speicher für elektrische Energie bestehen aus einem Verbundsystem aus Anode, Kathode und Separator.

Bei Lithium Polymer Zellen besteht das Speichersystem aus Li-interkalierbarem Kohlenstoff als Anode, einem Li-interkalierbarem Schwermetalloxid als Kathode und einem Separator als trennende Zwischenschicht.

Der erhaltene Verbund wird dann zu Mehrfachlagen verarbeitet und zu prismatischen bzw. Wickelzellen verarbeitet. Nach dem Einhausen und Polen liegt eine Lithium-Polymer Batterie vor, die nach dem Formieren betriebsbereit ist; mit Spannung von ca. 4 Volt und Zykluszeiten > 300.

Einzelheiten zur Herstellung und zum System sind literaturbekannt und dem „Handbook of Battery Materials“ edit. I.O. Besenhard, Verlag VCH, Weinheim, 1999, zu entnehmen (1).

Spezielle Herstellungsverfahren, wie z. B. den sog. Bellcore-Prozeß sind beschrieben in „Lithium Ion Batteries“ edit M. Wakihara et O. Yamamoto, Verlag VCH, Weinheim 1998 S. 235 u. Fig. 10.9 (2).

Zur Herstellung der Lithium-Polymer Batterie werden grundsätzlich verschiedene Prozesse verwendet. 1. der Beschichtungsprozeß, bei dem (die) der für die Kathoden- bzw. Anodenmasse erforderliche Polymerbinder gelöst wird (z. B. ca. 5 – 10%ig Fluorelastomere Homo oder Copolymere in z. B. N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) und diese Polymerlösung mit den kathoden- bzw. anodenspezifischen Zusätzen wie Li-interkalierbare Metalloxide bzw. Li-interkalierbare Kohlenstoffe (Ruß, Graphit o.ä.) versetzt und dispergiert wird und dann diese Dispersion entsprechend der Filmbeschichtungstechnik auf Stromkollektoren (Folien, Bändern, Netzen o.ä. – Cu vorzugsweise für die Anode, Al vorzugsweise für die Kathode) aufgetragen wird.

Eine Variante (1a) der oben beschriebenen Beschichtungstechnik besteht in der Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen anstelle der Polymerlösungen mit organischen Lösungsmitteln. Die nach 1 bzw. 1a erhaltenen Beschichtungen werden nach dem Trocknen (gewickelt) zu prismatischen oder Wickelzellen verarbeitet, wobei als Zwischenlage ein sog. Separator z. B. aus Cellgard o.ä. mit porösen Strukturen verwendet wird, ein derart hergestelltes System wird eingehaust und vor dem Verschließen mit (Elektrolyt) Leitsalzlösung (d. h. Leitsalz gelöst in aprotischen Lösungsmitteln) gefüllt. (z. B. durch Anlegen von Vakuum).

Der Bellcore-Prozeß (1b) ist eine weitere Variante der Beschichtungstechnik, hier wurde schon in die Anoden- bzw. Kathodenmasse eine Komponente (Dibutylphthalat DBP z.B.) mit eingearbeitet, die vor der Zusammenführung von Anode/Kathode/Separator im sog. Bellcore-

Prozeß (vgl. Lit 2) herausgelöst wird, um ausreichende Porosität d. h. Aufnahmevermögen für die Leitsalzlösung (Elektrolyt) zu schaffen.

Ein grundsätzlich anderer Prozeß (2) ist die Extrusion z. B. vom Separator (PolymerGelElektrolyt) und z. B. einer Kathode (US Pat 4818643, EP 015498B1) bzw. die Extrusion von Anode, Separator und Kathode in parallel geschalteten Extrudern und nachfolgendem Zusammenführen (DE010020031) Coextrusion entspr. der Lit. Polymeric (Materials and Processing edit, J. M. Charrier, Hanser Verlag Munich 1990 p 387/388).

Die bislang beschriebenen Verfahren haben allesamt, wenn auch unterschiedliche Nachteile: Bei den Beschichtungsprozessen (1 – 1a) muß in allen Fällen das organische Lösungsmittel bzw. das Wasser (eingeschleppt durch die Polymerlösung bzw. Dispersion) beseitigt werden. Verbleibendes Lösungsmittel führt zum „Fading“, d. h. Nachlassen der Batterie-Effizienz und mangelnde Zyklenstabilität, das organische Lösungsmittel muß aus Kostengründen und zum Umweltschutz entfernt werden, das bedeutet hohe Trocknungstemperaturen bzw. beim Konti-Prozeß längere Trocknungszeiten bei niederen Trocknungstemperaturen und Vakuum, analoges gilt für die Abtrennung von Wasser: Nachteile entstehen im Film: Inhomogenitäten, Rißbildung beim engen Wickeln, verminderte Haftung auf den Stromkollektoren, Schädigung der Stromkollektoren, Unterwanderung des Films durch den Elektrolyten, u. ä..

Bei der Befüllung mit dem Elektrolyten erfolgt nur mangelnde Benetzung der Anoden- bzw. Kathodenmasse.

Beim Prozeß 1b ist die Porosität zur Aufnahme des Elektrolyten gegeben, jedoch gelten alle anderen bei 1 – 1a genannten Nachteile auch für 1b.

Bei (2) dem Extruderprozeß wird u. a. Polyethylenoxid (PEO) verwendet (US Pat 4818643), das jedoch beim Batteriebetrieb keine Langzeitstabilität aufweist, d. h. Zyklenstabilität < 100. Der andere Extruderprozeß arbeitet vgl. Beispiele mit Elektrolyten auf Basis von EC/ γ -BL (d. h. Ethylencarbonat, γ -Butyrolacton) mit LiClO₄ als Leitsalz, auch dieses System zeigt geringe Zyklenstabilität < 100, da unter den Betriebsbedingungen der Batterie das γ -BL reagiert und störende Nebenprodukte liefert; auch das beanspruchte Polymer PMM (Polymethylacrylat) ist ebenfalls nicht stabil und führt zu störenden Nebenreaktionen. Die in den Beispielen genannten Rezepturen für Anode, Kathode und Separator (Polymer Gel Elektrolyt) und das im Beispiel (1) zitierte Verfahren führen zu keiner funktionstüchtigen Batterie mit den offenbarten Daten.

Die vorliegende Erfindung vermeidet die Nachteile der bekannten Verfahren durch ein neues Verfahrenskonzept mit neuen Komponenten.

1. Elektrodenmassen und Separator werden durch Flüssigbeschichtung bzw. Flüssigextrusion hergestellt, d. h. die Massen enthalten den Elektrolyten und das jeweilige optimale Leitsalz.
2. Vor der Verarbeitung, d. h. Flüssigbeschichtung, Flüssigextrusion, werden die Anodenmassen wie auch die Kathodenmassen auch anderen Einsatzstoffen zugeführt, d. h.
 - a) Staubanteile mit Partikelgrößen $< 6 \mu\text{m}$ werden ausgesiebt
 - b) die Materialien werden im Vakuum entgast und dadurch von adsorbierter Luft und Sauerstoff befreit
 - c) die Verarbeitung erfolgt unter Argon
 - d) das Anodenmaterial, d. h. Li-interkalierbare Kohlenstoffe werden vor dem Einsatz mit Li-n-Butyl behandelt.
 - e) durch Vermahlen erfolgt jeweils eine innige Vermischung und Benetzung der Elektrodenmassen mit Leitsalz und Elektrolyt (aprotisches Lösungsmittel).

Aktiv-Komponenten

Für die Anode (AM):

Graphit natürlich, gemahlen, ungemahlen, modifiziert. Graphit synth., Mesophasen, Microbeads, Graphene, Polyphenylene, Polyacetylene: allesamt C-Materialien, die mit Li – Interkalate bilden können.

Für die Kathode: Ni, Co, Cr, Mo, W, Mn, Ti, Zr-Oxide u. ä. Schwermetalloxide, die mit Li – Interkalate bilden können.

Die Aktiv-Komponenten der Elektrodenmassen werden nach dem Evakuieren mit Leitsalz, Leitsalzadditiven und/oder Lösungsmitteln benetzt bzw. durchtränkt, z. B. durch intensives Mahlen oder Rühren, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen – vorzugsweise bis zu 100 °C. Alle Arbeiten erfolgen unter Argon.

Als Leitsalze kommen in Frage: (vgl. Lit 1 – Einleitung) LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$, LiOB (Lioxalatoborat) bzw. andere Organo Li-borate u. ä. Leitsalzadditive sind: Organische Salze der oben angeführten Leitsalzen bei denen Li durch einen organischen Rest z. B. Imidazolyl* ersetzt ist, ferner Liacetylacetonat, Limetaborat, Lisilikate auch natürliche wie Spodümen, Petalit, Lepidolith, Kryolithionit, ferner Kohlenstoffasern oder –pulver, die mit Li-Salzen getränkt bzw. ummantelt sind, ferner MgO, BaO, Al_2O_3 o.ä., wie Schichtsilikate z. B. Serpentin und/oder Gerüstsilikate, wie Zeolithe, die als Säurefänger, Wasseradsorber oder Depot für Leitsalze, Lösungsmittel bzw. Elektrolyte wirken.

Erfindungsgemäße Lösungsmittel (vgl. Lit 1) sind:

Carbonate: Diethyl-, DEC, Dimethyl-, DMC, Ethyl-Methyl-, EMC, Ethylen-, EC, Propylen-, PC u.ä. z. B. Methoxyethylmethylcarbonat.

Glykolether: Dimethoxyethan, DME und Homologe Oxazolidinone: subst. Harnstoffe sowie Fluorether (niedermolekular mit Molmassen bis zu 1500) und Fluoralkylmethacrylsäureester und Analoge wie: geeignete Fluorderivate sind ungesättigte, polymerisierbare Verbindungen der allgemeinen Formel I $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}-\text{R}_2$

$\text{R}_1 = \text{H}$, vorzugsweise CH_3

$\text{R}_2 = \text{Perfluoralkyle oder}$

z. B. Heptafluorobutylmethacrylat (2,2,3,3,4,4,4) alkylether mit C_2 bis C_{20}

Hexafluorobutylmethacrylat (2,2,3,4,4,4)

Hexafluoroisopropylmethacrylat (1,1,1,3,3,3)

Perfluorooctylmethacrylat

Octafluoropentylmethacrylat (2,2,3,3,4,4,5,5)

Perfluoroundecylmethacrylat

Trifluoromethoximethylacrylat $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_3$

ferner spezielle Monomere mit Ether- bzw. Carbonat-Resten wie Methoximethylmethacrylat ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$) oder z. B. Diacrylate(methacrylate)

Hexafluoro 1,5 – pentandiyldimethacrylat

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ und/oder Monomere wie Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon o. ä.

Präparation der Aktiv-Komponente der Elektrodenmasse:

Die Verarbeitung erfolgt unter Ausschluß von Luft (Sauerstoff und auch Stickstoff), als Schutzgas wird Argon bevorzugt.

Zweckmäßig werden die Aktivkomponenten im Vakuum bei Temperaturen von 0 – 200 °C, vorzugsweise von RT bis 100 °C entgast, bei Drücken von 20 bis 10^{-4} Torr, vorzugsweise bei 2 bis 10^{-2} Torr, bevor sie mit LS, LSA bzw. LM kontaminiert werden.

Zur intensiven Durchmischung dienen übliche Mahl-, bzw. Mischwerkzeuge aber auch Ultraschallgeräte. Wesentliches Merkmal ist das Herstellen von „Batches“.

(Lit. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, B. 2, 5-1 bis 5-38, 7-1 bis 7-36, 24-1, 25-1 bis 25-31 bis 27-16 [1988], VCH Weinheim)

Modifizierungen der Li-interkalierbaren Kohlenstoffe mit Li-Alkylen sind Voraussetzung für die Verwendung dieser Komponenten. Einzelheiten zur Darstellung der Aktiven

Komponenten der Elektrodenmassen werden in den Beispielen mitgeteilt.

Polymerbinder:

Die Polymerbinder sind Netzwerke (Gewebe) o.ä., die vorzugsweise elektrisch leitfähig sein sollten Leitsalze, Additive und Lösungsmittel inkorporiert enthalten oder eine Ummantelung aus Leitsalz, Additiv gegebenenfalls in Kombination mit dem Lösungsmittel besitzen.

Die Polymerbinder sind Polymere mit Molmassen von 20 000 bis 2 Millionen, vorzugsweise von 30 000 bis 500 000.

In Frage kommen Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen, Polybutene sowie deren Copolymere, vorzugsweise mit Olefinen oder Acryl-/Methacrylsäureestern mit Alkylestergruppen $C > 3$, ferner Polyvinylether, sowie Polystyrol und Copolymere mit Butadien bzw. Isopren, vorzugsweise Blockcopolymere, die anionisch hergestellt werden, außerdem Kautschuk z. B. Butylkautschuk und/oder SB-Rubber bzw. Polydiene (hergestellt mit Ziegler/Natta Katalysatoren: Lit. H.G. Elias Makromoleküle Bd. 2, S. 141 [1992] Verlag Hüthig u. Wepf – Basel), ferner Fluorelastomere vorzugsweise Co- bzw. Terpolymere auf Basis von PVDF, HFP, TFE und/oder Perfluor-alkoxy-Derivaten (Lit. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 11, p 402 – 427, Verlag VCH – Weinheim 1988), außerdem kommen Polyether, hergestellt aus Ethylen-, Propen-, Butenoxid als Homo- und/oder Copolymer mit verkappten Endgruppen – in Frage, auch Polyvinylpyrrolidon und Copolymere z. B. Vinylimidazol oder Methacrylsäureestern oder Vinylcaprolactam verdienen Interesse. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die oben aufgeführten Polymerbinder durch Abmischen z. B. mit Leitfähigkeitsruß als elektrisch leitfähige Polymere im Li-Batterie-System eingesetzt.

Das Herstellen der erfindungsgemäßen Polymerbinder erfolgt durch Inkorporieren oder Ummanteln. Beispielsweise wird Styroflex® Styrol/Butadien/Styrol Dreiblockpolymerisat mit 30 Gew% Kohlenstofffasern (Lit. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 11 p 42-64) gefüllt und dann mit einer Beschichtung aus (10 Gew%) Polyvinylpyrrolidon (Luviskol) in 1M LiOB/Dimethoxyethanolösung gecoatet und als Matrix für die aktive Anoden- bzw. Kathodenmasse verwendet, analog werden als PB Fluorelastomere wie Kynar 2801® und/oder Dyneon THV 200® verwendet; diese werden z. B. mit einer Lösung aus EC/PC 1:1 und LS: LiPF₆ (1M) mit LSA: MgO und gegebenenfalls Carbonfasern versetzt.

Werden intrinsisch leitfähige Polymere wie Polyacetylen, Polypyrrol, Polyanilin oder auch Carbonfasern eingesetzt, so werden diese vorzugsweise mit Leitsalz + Lösungsmittel (LiOB + DMC/DEC) getränkt und dann als Gitter, Netz o.ä. zur Fixierung der Elektrodenmassen verwendet, gegebenenfalls auch in Kombination mit den anderen z. B. oben erwähnten Polymerbindern.

Der Separator ist eine Zwischenschicht, trennt Anode und Kathode als Folie, Netzgewebe, Vlies, Gewebe o.ä. und wird entweder durch Flüssigbeschichtung oder Extrusion hergestellt oder eingesetzt.

Der Separator:

- a) hat ausreichende Leitfähigkeit für den Ionentransport der Leitsalz-Komponenten,
- b) ist ein Leitsalz und Lösungsmittel-Depot
- c) zeigt Flexibilität
- d) dient als Schmelzsicherung bei Überlast
- e) und zeigt keine Versagensmechanismen bei normalem Batteriebetrieb, der definierten Be- und Entladung.

Der Separator kann als separate Zwischenschicht verwendet werden, kann aber auch integrierter Bestandteil der Kathode bzw. Anode sein.

Der Separator besteht aus organischen Polymeren (vgl. Polymerbinder PB) und gegebenenfalls aus Leitsalz, Leitsalzadditiven und/oder Lösungsmitteln.

Für die erfindungsgemäße Verwendung werden poröse Strukturen bevorzugt.

Die Herstellung erfolgt durch Extrusion, Gießen, Beschichten o.ä..

Ableiter: Sie dienen zur Ableitung des in dem Batteriesystem erzeugten Stromes (zu + bzw. – Pol der Batterie); sie sollen feste Haftung mit den Elektrodenmassen haben und möglichst geringen elektrischen Übergangswiderstand zeigen.

Als Ableiter kommen Carbonfasern, Graphit, Elektrisch leitfähige Polymere und/oder Metalle in Frage, vorzugsweise ist der Kathodenableiter geprimert z. B. mit Ruß/Terpolymeren Dyneon THV. Wesentlich bei den Ableitern ist das Vorliegen einer aktiven fettfreien und belagfreien Oberfläche auf die dann der Primer bzw. die aktiven Elektrodenmassen aufgetragen werden. Die Primerschichten sind 0,1 bis 10 µm stark. Primerschichten werden erhalten durch C-Plasma-Beschichtung, Auftragen von z. B. rußgefüllten Polymeren z. B. Kynar 2801 mit 30 Gew% Ruß in NMP, Polyacrylnitril mit 30 Gew% Ruß in DMF, Dyneon THV® 30 Gew% Ruß, wässrig, Polyvinylalkohol + 30 Gew% Ruß, wässrig (DMF = Dimethylformamid, NMP = N-Methylpyrrolidon).

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Beschichtungs- bzw. Extrusionstechnologie bei der alle erforderlichen Komponenten für die jeweiligen Elektroden bzw. auch für den Separator als streichfähige, beschichtungsfähige bzw. extrusionsfähige Gemische mit Lösungsmittel, Leitsalz, Additiven und den Aktivkomponenten (Li-interkalierbaren Kohlenstoffen bzw. Li-interkalierbaren Schwermetalloxiden) vorliegen und in einem kontinuierlichen, vorzugsweise einstufigem Prozeß verarbeitet werden, wobei die Monomeren polymerisieren und sich verfestigen. Die Gemische sind Dispersionen bzw. streichfähige Pasten, die bei Raumtemperatur auf die geprimerten Ableiter aufgetragen werden, z. B. Cu-Folie geprimert – wird mit der Anodenmasse beschichtet (15-40 µm stark), dann mit dem Separator die Kathodenmasse aufgetragen (15 – 40 µm stark) und zum Abschluß der Kathodenableiter (Al-Folie geprimert mit Dyneon THV/Ruß) aufgelegt. Das

entstandene Verbindungssystem wird laminiert und gewickelt, eingehaust, gepolt usw. zu verkaufsfähigen, wiederaufladbaren Li-Batterien verarbeitet.

Der Herstellprozeß kann auch so gestaltet werden, daß eine doppelseitige Beschichtung erfolgen kann bzw., daß parallel Anoden- bzw. Kathodenableiter beschichtet werden und dann der Separator als isolierende Zwischenschicht – als Folie getränkt mit Leitsalz und Lösungsmittel oder als Beschichtungslaminat in den Verbund integriert wird.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens liegt auch in der Verwendung geringer Mengen von Vermiculit, der beim Laminieren unter erhöhten Temperaturen aufbläht und so für zusätzliche porige Struktur- mit verbesserten Migrationsbedingungen für die „elektrischen“ Transportvorgänge sorgt.

Beispiele:

Die Anodenmassen enthalten:

50 – 85 Gew%	Li-interkalierbaren Kohlenstoff	}	Fest- stoffe
	+ Additive		
5 – 20 Gew%	Polymerbinder		
0,1 – 5 Gew%	Leitsalze		
10 – 40 Gew%	organ. Lösungsmittel		

Der Separator (als Gelelektrolyt):

25 – 60 Gew%	Polymerbinder	}	Fest- stoffe
	+ Additive		
1 – 15 Gew%	Leitsalze		
35 – 65 Gew%	organ. Lösungsmittel		

Die Kathodenmassen enthalten:

50 – 85 Gew%	Li-interkalierbare Schwermetalloxide	}	Fest- stoffe
	+ Additiv		
5 – 20 Gew%	Polymerbinder		
0,1 – 5 Gew%	Leitsalze		
10 – 50 Gew%	organ. Lösungsmittel		

Organische Lösungsmittel sind vorzugsweise aprotische Lösungsmittel, die als Lösungsmittel für die Leitsalze aber auch als Quellmittel für die Polymerbinder in Frage kommen, ferner polymerisierbare Monomere bzw. fluorenhaltende Flammschutzmittel.

Im folgenden werden einige der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen beschrieben:

Die Separatormassen (im Feststoffanteil inbegriffen) enthalten mindestens 1 Gew% Vermiculit (ungebläht).

Sämtliche Verbunde aus Anode, Separator und Kathode enthalten außerdem in mindestens 1 Komponente ungesättigte, vernetzbare, reaktive Doppelbindungen enthaltende Wirkstoffe.

Anodenmasse AM I

		Gew%
1. Polymerbinder:	Kynar 2801® + Divinylbenzol	4 + 1
2. Polyether:	Polyox WSR 301®*	3
3. Graphit (synth.):	MCMB®	3
4. Additiv:	MgO	2
	Vermiculit (ungebläht)	1
5. Lösungsmittel:	Ethylencarbonat EC	5
6. Graphit (nat.):	UF8®	65
7. Lösungsmittel:	a) Perfluoroethylmethacrylat	2
	b) Diethylcarbonat:DEC	4
	c) Dimethylcarbonat:DMC	3
8. Leitsalz:	Litriflate	8

*Der Ether wurde vor der Verwendung mit Dimethylsulfat verkappt, d. h. die vorliegenden –OH Gruppen wurden in –OCH₃ Endgruppen umgewandelt.

Die Komponenten 1, 3 und 4. werden bei R.T. intensiv gemischt (2 h) und dann mit 4, 5, 7a, 7b, 7c vermischt (R.T., 1 h).

Parallel wird der Graphit (6) vorgelegt, mit dem Leitsalz (8) versetzt und ca. 30 Min bei R.T. gemahlen, dann wird nacheinander der verkappte Polyether und das Lösungsmittel (7c) zugesetzt und weitere 1 ½ h gerührt (R.T.). Die verwendeten Graphite (3) sowie (6) wurden vor dem Einsatz bei 10⁻² Torr und 100 °C entgast und anschließend unter Argon weiterverarbeitet.

Anodenmasse AM II

Statt Polyether (2) wird Poly-n-Hexylmethacrylat Molmasse 30 – 50 000 verwendet.

Die Arbeiten erfolgen unter Argon, die Graphite werden im Vakuum bei 100 °C und 0,1 Torr ausgeheizt und dann bei R. T. mit n-Butyllithium (5%ig in n-Hexan) umgesetzt (auf 100 g Graphit 10 ml n-BuLi Lösung anschließend erneut aufgeheizt, entgast und wie oben und weiterverarbeitet.

Anodenmasse AM III

Als Leitsalz werden 7 Gew% LiPF₆ und 1 Gew% MgO eingesetzt.

Anodenmasse AM IV

Als Leitsalz wird Lioxalatoborat LiOB 8 Gew% verwendet und statt Divinylbenzol 1 Gew% wird Vinylpyrrolidon eingesetzt.

Anodenmasse AM V

Als Polymerbinder (1) werden 4 Gew% Dyneon THV gequollen mit 1 Gew% Hexafluoro 1,5 pentandiyldimethacrylat verwendet und mit 10 Gew% Graphit (6) UF8® versetzt und bei 50 °C, 60 Min. innig vermahlen (Argon-Schutzatmosphäre), dann werden 5 Gew% (2) Polyox WSR 301®, der mit Methacrylsäuregruppen an den endständigen OH-Gruppen verestert wurde und 8 Gew% Leitsalz (8) LiPF₆ zugefügt und erneut 60 Min. vermahlen, anschließend werden 60 Teile Graphit (6) UF8® und die Lösungsmittel (7a – 7 c) + (5) sowie das Leitsalzadditiv 1 Gew% Liacetylacetonat in das Mahlgut gegeben und erneut 60 Min. bei 50 °C gemahlen.

Anschließend wird das Mahlgut aus einem Collinextruder bei 65 – 70 °C aus einer Breitschlitzdüse auf eine geprimerte Cu-Folie extrudiert: Dicke 30 – 40 µm und durch anschließendes Laminieren auf 25 – 30 µm verdichtet.

Alle Arbeiten erfolgen unter Argon als Schutzgas, die verwendeten Graphite wurden vor der Verwendung bei 100 °C, 3 h bei 0,1 Torr entgast und mit Li-n-Butyl entspr. Anodenmasse AM II behandelt.

Anodenmasse AM VI

Entsprechend AM I als Lösungsmittel 7a (2 Gew%) wird Ethylenglykoldialkylether verwendet.

Alle verwendeten Graphite hatten einen Aschegehalt (DIN 51903, 800 °C) < 0,01 % und enthielten keine Partikel < 6 µm.

Kathodenmasse KM I

		Gew%
1. Li Interkalat Metalloxid:	CoOxid	70
2. Polymerbinder:	Kynar 2801®	6
3. Polymeradditiv	Luviskol®	1 (Molmasse 5 – 10 000)
3. a Monomer:	Ethylenglykoldimethacrylat	2
4. Leitsalz:	Lioxalatoborat	7
5. Additiv:		-
6. Lösungsmittel:	a) DME Dimethoxiethan	1
	b) EC Ethylcarbonat	6
	c) DEC Diethylcarbonat	4
	d) DMC Dimethylcarbonat	2

Die Kathodenmasse KM I wird hergestellt durch Abmischen von LiCoOxid (1) mit Lioxalatoborat dann wird die Mischung von Polymerbinder (2), Polymeradditiv (3), Monomer (3a) und den Lösungsmitteln (6a – 6d), zugefügt und noch intensiv 2 h bei R.T. gemischt.

Kathodenmasse KM II

Als Li-interkaliertes Metalloxid (1) wird ein Gemisch LiNiOxyd LiCoOxyd (Gewicht 1:1) verwendet.

Kathodenmasse KM III

Als Leitsalz (4) wird Li(trifluoromethylsulfonyl)imid $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ und als Leitsalzadditiv Al_2O_3 verwendet.

Kathodenmasse KM IV

Als Li-interkaliertes Metalloxid (1) wird Spinell MnOxid verwendet, und zwar 65 Gew%, das LiMnOxid wird dann mit 5 Gew% Ensaco Ruß und dem Leitsalz (4) sowie dem Lösungsmittel (6 b) EC versetzt und 30 Min. bei R.T. in einer Kugelmühle gemahlen, anschließend wird die Mischung aus den restlichen Ansatzbestandteilen: Monomer (3a) Polymerbinder (2), Polymeradditiv (3), und den Lösungsmitteln (6 a, 6 c, 6 d) zugefügt und 60 Min bei R. T. (40 V/Min) gemischt.

Alle Schwermetalloxide wurden entgast 10-1 Torr, 1 h 100 °C und unter Argon verarbeitet. Mikropartikel < 6 µm wurden ausgesiebt.

Separatormassen

sind Schichten zwischen Anode und Kathode und bestehen aus Polymeren mit poröser Struktur, die als Gewebe, Vliese, Netze, perforierte Folien o. ä. vorliegen und eine Dicke von 10 – 30 µm, vorzugsweise von 5 – 20 µm aufweisen. Die Materialien können organischer oder anorganischer Natur sein, gegebenenfalls sind es Gemische; eine geeignete Form des Separators sind Sol-Gel-Überzüge bzw. Beschichtungen, die auf die Anoden- bzw. Kathodenmasse - auch auf beiden – aufgebracht werden und dann beim Zusammenfügen die Separatorschicht S zwischen Anode und Kathode bilden.

Eine bevorzugte Form des Separators sind extrudierte Folien in den angegebenen Dicken, die in Anoden- bzw. Kathodenmassen auch durch Extrusion herstellbar sind und dann durch Coextrusion zu Verbundsystemen entsprechend den Anordnungen Bild 2a/2b zusammengeführt werden (Lit. L.M. Carrier: Polymeric materials and processing, Hanser Verlag Munich [1990] p 387).

Die obige Literaturstelle zeigt Anordnungen für die Coextrusion und das Zusammenführen der einzelnen Extrudate zu einem einheitlichen Verbundsystem.

Bei den extrudierten Separatoren werden Polymere z. B. Fluorelastomere auf Basis von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen sowie Vinylidenfluorid als Bi oder Terpolymer z. B. Kynar 2801®, Dyneon THV 120 ® o. ä. Polyvinylpyrrolidon, Polyether u.ä. Polymere, die mit den Lösungsmitteln auf Basis von Alkylcarbonaten oder niedermolekularen Glykolethern; oder Polyfluorethern gequollen sind verwendet.

Der Anteil der Polymeren beträgt 5 – 20 Gew%, der der Lösungsmittel 10 – 50 Gew% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Separators.

Als Leitsalze, die in Mengen von 1 – 15 Gew% Verwendung finden, kommen die unter den Anoden- und Kathodenmassen aufgezählten Verbindungen in Frage.

Als Leitsalz-Additiv sind MgO, Al₂O₃, SiO₂ und Gerüstsubstanzen wie Kaoline, Zeolithe, Serpentine sowie Vermiculit gebläht und ungebläht bevorzugt.

Separator:

Zur Herstellung der Separatormassen werden Polymeren z. B. Kynar 2801® + Polyvinylpyrrolidon (Molmasse 5000) mit Ethylencarbonat und Propylencarbonat versetzt und in einem Voith-Mischer bei 100 °C gemischt, 60 Min. Schutzgas Argon, anschließend wird abgekühlt auf R. T. und die Masse granuliert, dann wird dieses Granulat in einem Collin-Extruder eingetragen (Einfüllstutzen 1) und bei Temp. von 85 – 90 °C extrudiert, gleichzeitig wird eine Mischung aus Diethylcarbonat / LiPF₆ / MgO und Vermiculit (ungebläht) unter Rühren in den 2. Einfüllstutzen des Extruders eindosiert und das Gemenge bei Verweilzeiten von ca. 2 Minuten über eine Breitschlitzdüse 15 cm breit als Folie von 30 – 35 µm Dicke ausgetragen und als Zwischenschicht zwischen Anode und Kathode, die mit Ableiterfolien versehen sind in einem Laminator zusammengeführt und zu einem Verbundsystem verdichtet.

Sämtliche Separatorenmassen enthalten SI – S VII 1 Gew% Vermiculit (ungebläht)

Beispiel 1

Die Anodenmasse AM II – wurde unter Schutzgas (Ar) in einem Collin-Extruder bei Temperaturen von 40 - 45 °C über eine Breitschlitzdüse 150 mm breit, 15 – 20 µm dick direkt auf eine Cu-Folie (9 µm stark) aufgetragen und bei 80 °C laminiert.

Das erhaltene System aus Cu-Ableiter mit Anodenmasse wurde in einem weiteren Schritt mit einem Separator S I und der aufgeprimerten Al aufgetragenen Kathodenmasse KM I zu einem Batterieverbundsystem zusammengeführt und bei 80 °C laminiert.

Beispiel 2

Die Kathodenmasse KM I wird (analog der Anodenmasse AM I im Beispiel 1) unter Argon als Schutzgas in einem Collin-Extruder bei 100 – 105 °C extrudiert (150 mm breit und 20 – 25 µm dick) und direkt nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse auf eine geprimerte Al-Folie (Dicke: 12 µm, Primerschicht 3 µm) laminiert und mit einer Separatorfolie (Solupren), die mit einer 1 M Lösung aus LiPF₆ in Monoglykol-bis-tetrafluorethylether (HC₂F₄-O-CH₂-CH₂-C₂F₄H) getränkt ist, kombiniert und dann kontinuierlich mit der Anodenmasse AM II, die auf einer geprimerten Cu-Folie aufgetragen ist, laminiert.

Beispiel 3

Das entsprechend (Bsp. 1 – Bsp. 2) hergestellte Verbundsystem wird zu einem Wickel verarbeitet, eingehaust und durch Laserschweißen der Elektrodenableiter zu + bzw. – Pol zu einer gebrauchsfähigen Batterie. Der Ø der Batterie beträgt 8 cm, die Ladung erfolgt galvanostatisch (Digatron Ladegerät) 1. Stufe bis ca. 3 Volt, dann bis 3,5 und zum Schluß bis 4,1 Volt, jeweils mit 0,15 mA/cm².

Die Entladung erfolgt mit 0,15 mA/cm². Die Entladekapazität beträgt 43 Ah, bei einer Aktivfläche von 1,5 m².

Die Cyclenstabilität liegt bei > 300, das „Fading“ ~ 1 %.

Wird statt S I Solopur® oder Cellgard® als Separator benutzt, so werden gleich gute Ergebnisse erzielt.

Tabelle 1

Beispiel	4	5	6	7	8	9
Anodenmasse AM	I	II	III	IV	V	I
Kathodenmasse KM	I	II	III	IV	I	I
Separator S	I	III	IV	V	VI	VI
Entladekapazität (Ah)	43	42	44	42	42	42
Cyclenstabilität	> 300	> 300	> 300	>300	> 300	> 350
Fading	~ 1 %	~ 1 %	< 1 %	~ 1 – 2 %	< 1 %	< 2 %

Die Verarbeitung erfolgt entsprechend der Beispiele 1 – 3 als Separator wurde benutzt,
Angaben in () sind Gewichtsteile

S I	Kynar 2801 (30)	Polymethylmetha crylat (5)	MgO (9)	0,5 LiOB in EC/PC	(55)
S II	Kynar 2801 (30),	Styroflex (2)	MgO (3)	1M LiPF ₆ in EC/DC	(64)
S III	Dyneon THV 200 (32)		MgO (7)	1M LiPF ₆ in EC/DC	(60)
S IV	Polypropylen (20)	Polyvinylpyrroli- don (10)	MgO (9)	1M LiPF ₆ in EC/DC	(60)
S V	Kynar 2801 (30)	Styroflex (2)	Li acac (7)	0,5 M LiOB in DME	(60)
S VI	Kynar 2801 (30)	Al ₂ O ₃ (5)	LiOB (4)	1M Litriflat in EC/DC	(60)
S VII	Kynar 2801 (30)	Styroflex (5)	MgO (4)	1M LiPF ₆ in EC/DC	(60)

EC/PC Volumen 1 : 1, EC/DC Volumen 1 : 1

Vergleichsbeispiele:

Wird nicht unter den erfindungsgemäßen Bedingungen gearbeitet, d. h.

1. Entgasen der Aktiven Massen.
2. Intensives Vermischen der Einsatzstoffe unter Schutzgas (Argon).
3. Separates zweistufiges Mischen der Aktiv-Komponenten, so werden Cyclenstabilitäten von nur 50 – 150 erreicht bei einem Fading > 2,5 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Speichern für elektrische Energie, vorzugsweise auf Basis von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Zellen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anodenmasse aus Lithiuminterkalierbaren Kohlenstoffen im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln, Leitsalzen, Polymeren und/oder Additiven mit einer Kathodenmasse aus Lithiuminterkalierbaren Schwermetalloxiden im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln, Leitsalzen, Polymeren und/oder Additiven mit einem Separator als Zwischenschicht zu einem Verbundsystem angeordnet wird, wobei die Anodenmasse wie auch Kathodenmasse auf spezielle Stromableiter aufgetragen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Anoden bzw. Kathodenmassen bei Temperaturen zwischen -20 und 200 °C, vorzugsweise bei 20 bis 150 °C und Drücken von 10^{-4} bis 10^{-2} Torr entgast werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Arbeiten unter Schutzgas vorzugsweise Argon und/oder in Gegenwart von Perfluoralkylethern durchgeführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, dass als aktive Elektrodenmassen für die Anode Li-interkalierbare synthetische und/oder natürliche Graphite, vorzugsweise solche mit globularen Strukturen und/oder Graphene, Polyphenylene, Polyacetylene oder Nano-dimensionierte Carbonfasern vorzugsweise mit poröser Struktur bzw. als Hohlfasern in Mengen von 50 - 85 Gew.-% zur Anwendung gelangen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass als aktive Elektrodenmassen für die Kathode Li-interkalierbare Oxide des Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni für sich oder im Gemisch angewendet werden, wobei die Interkalations-Verbindungen vorzugsweise in orientierter Form mit verzerrten Gitterstrukturen vorliegen und in Mengen von 50 - 85 Gew.-% eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Leitsalze Li-Verbindungen wie: Li-Organoborate, LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , Litriflat, Litrifluormethylsulfonyl (imide) (methide) (bismethide) o. ä. in Mengen von 10 bis 100 %, bezogen auf die jeweiligen aktiven Elektrodenmaterialien zur Anwendung kommen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Additive Li-Verbindungen wie Li-acetylacetonat, Li-metaborat, Li-silikat auch natürlich vorkommende Vertreter wie Spodumen, ferner Gerüstsubstanzen wie Vermiculit, MgO, BaO, Al₂O₃, SiO₂, sowie Carbonfasern und/oder Kohlenstoffpulver eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Additive mit Li-Salzen getränkt oder ummantelt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Additive in Mengen von 0,1 bis 30%, bezogen auf die Leitsalze eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel zum Lösen oder Dispergieren der Leitsalze bzw. der Additive und zum Quellen der organischen Polymeren: Alkylcarbonate, Glykolether, substituierte und/oder cyclische Harnstoffe sowie Fluorether jeweils mit Molmassen bis zu 1500 und auch Monomere wie Divinylbenzol, Dimethacrylate und mit Perfluoralkylresten oder Ether- oder Carbonatalkylresten verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel in Mengen von 1 bis 1000 %, bezogen auf die eingesetzten Leitsalze, verwendet werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerbinder PB, Polyolefine, Polyethylen, Polypyrrolidon, Polybutene sowie deren Homologe und Copolymere, ferner Polyvinylether sowie Polystyrol und Copolymere mit Butadien bzw. Isopren vorzugsweise anionisch hergestellte Blockpolymere sowie SBR-Kautschuk, Butylkautschuk, und Cis- und/oder 1,2-Polybutadiene, ferner Fluorelastomere, Co- bzw. Terpolymere auf Basis von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, Tetrafluorethen, Perfluoralkoxy-Derivaten, ferner Polyalkylenoxide mit verkappten Endgruppen, cyclische Ether (crownether) verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerbinder in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen aktiven Elektrodenmassen eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als isolierende Schicht zwischen der Anode und der Kathode Folien, Netze, Gewebe, und/oder Vliese verwendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Material der isolierenden Zwischenschicht bei dem Zusammenfügen von Anode und Kathode, mit Leitsalzen, Additiven und/oder Lösungsmittel getränkt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die isolierende Zwischenschicht durch den Fertigungsprozess Leitsalz, Additiv und/oder Lösungsmittel enthält.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Elektrodenmassen stufenweise erfolgt, so dass die jeweiligen aktiven Komponenten mit anteiligen Mengen an Leitsalz und/oder Additiv und/oder Lösungsmittel innig vermischt und/oder gemahlen werden und dann mit den anderen Elektrodenkomponenten compoundiert werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung und/oder Vermahlung im Wirbelbett oder Ultraschallbad erfolgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung und/oder Vermahlung bei Temperaturen von - 20 bis 200 °C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 100 °C erfolgt.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundsystems aus Anode/Separator/Kathode dadurch erfolgt, dass die Elektrodenmasse wie auch die Separatormasse als streichfähige, beschichtungsfähige bzw. extrusionsfähige Gemische mit Lösungsmittel, Leitsalz, Additiven und Polymeren einschließlich der Li-interkalierbaren Aktiv-Komponenten vorliegen und in einem kontinuierlichen, vorzugsweise einstufigem Prozess verarbeitet werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20 dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenmassen auf Ableiter, ausgewählt aus Metallfolien, Kohlenstofffaser-Geweben, Netzen, Polyacetylen-, Polypyrrolfolien, aufgetragen werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung durch eine Massnahme aus Rakeln, Beschichten, und Extrusion erfolgt.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathodenableiter geprimerte Al-Folie verwendet wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein- oder zweiseitig erfolgt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das hergestellte Verbundsystem bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zu 100 °C laminiert wird.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellen des Gesamtverbundes bestehend aus Ableitern, Elektrodenmassen mit der Separatorzwischen-schicht kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt und/oder das Herstellen einer Li-Polymer-Batterie durch Schichtung und/oder Wickeln mit anschließendem Einhausen und Polen erfolgt.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellten Massen für elektrophoretische Systeme, Dioden oder Sensoren oder Energiespeicher eingesetzt werden.